

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ФОРМА ОБОБЩЕННЫХ ЗАКОНОВ ПЕРЕНОСА

Д.т.н., проф. В.А. Эткин

Предложен вывод кинетических уравнений взаимосвязанных процессов переноса из первых принципов энергодинамики и показано, что феноменологические законы независимых процессов переноса вопреки постулату Л. Онсагера содержат единственную (результатирующую) силу, с исчезновением которой этот процесс прекращается. Это позволяет уменьшить число феноменологических коэффициентов в них с $n(n+1)/2$ до n и распространить термодинамическую теорию явлений переноса на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия

1. Введение. Стремление придать законам переноса тепла, вещества, заряда и т.п. более общий вид, включающий описание эффектов наложения (взаимосвязи) разнородных необратимых процессов, побудило Л.Онсагера выдвинуть постулат, согласно которому обобщенная скорость какого-либо процесса J_i линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил X_j ($i, j=1, 2, \dots, n$) [1]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (1)$$

где L_{ij} – так называемые феноменологические коэффициенты, образующие в случае принадлежности сил X_i и X_j к одним и тем же (четным или нечетным) функциям времени симметричную матрицу [2]:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (2)$$

Более полувека этот постулат не вызывал каких-либо возражений и воспроизводился во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов (ТНП) с той лишь оговоркой, что в соответствии с принципом симметрии Кюри налагаться могут только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга и вида [3]. При этом даже не возник вопрос о том, каким образом могут быть взаимосвязаны величины $J_i = d\alpha_i/dt$ и $J_j = d\alpha_j/dt$, найденные в соответствии с [1] как производные по времени t от независимых параметров состояния системы α_i и α_j ¹⁾.

Не смутило исследователей и то, что этот постулат расходился с многовековыми устоями механики, согласно которым каждому независимому процессу (перемещения, ускорения, установления механического равновесия и т.п.) соответствует единственная (так называемая «результатирующая») сила, с исчезновением которой этот процесс прекращается. О последнем свидетельствовали и уравнения анизотропной теплопроводности или электропроводности, послужившие, по собственному признанию Л.Онсагера, прообразом его феноменологических законов²⁾.

Далее, коэффициенты L_{ij} в линейных законах Л.Онсагера (1) предполагались не зависящими от сил $X_j = (\partial S/\partial \alpha_j)$, найденных как производные от энтропии системы S по независимым параметрам состояния α_j , независимость L_{ij} от X_j означала их независимость и от состояния системы. Однако такие из L_{ij} , как коэффициенты теплопроводности, электро-

¹⁾ В таком случае взаимосвязь потоков может возникнуть лишь вследствие дополнительных наложенных связей, которые не могут постулироваться «априори».

²⁾ В этом случае X_j ($j=1, 2, 3$) - компоненты единственной силы - вектора отрицательного градиента температуры $-\nabla T$ или же напряженности электрического поля E .

проводности, диффузии, фильтрации, трения и т.д. в законах Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п., явным образом зависели от параметров состояния системы. Следовательно, законы (1) никак нельзя было считать «феноменологическими» (опирающимися на опыт).

Имелись и другие основания усомниться в адекватности постулата Онзагера существу дела. Так, в теории Онзагера многочисленные термомеханические, термоэлектрические, термодиффузионные и т.п. эффекты объяснялись «наложением» потоков J_i и J_j , их как бы взаимным «увлечением» [4]. Между тем было известно, что упомянутые эффекты достигают максимума в так называемых «стационарных» состояниях, когда незафиксированные потоки исчезают и потому не могут «налагаться» на оставшиеся потоки. Например, в растворах электролитов, в которых имеют место явления электропроводности и диффузии, разность электрических потенциалов (эффект Квинке) максимальна тогда, когда ток прекращается [3]. Точно так же обстоит дело с эффектом Соре - возникновением градиента концентрации k -го вещества в первоначально гомогенной системе при создании в ней градиента температуры, где указанный градиент концентраций достигает максимума при исчезновении диффузионных потоков [3]. Следовательно, причину возникновения подобных эффектов наложения следовало искать где угодно, но только не во взаимодействии потоков. Логичнее было предположить суперпозицию сил, как это имеет место в механике и любых других дисциплинах, основанных на понятии силы.

Таким образом, теория Л.Онзагера, названная им «квазитермодинамикой» в связи с привлечением соображений статистико-механического характера, не была свободна от внутренних противоречий и потому не достигала полноты и строгости, свойственных термодинамическому методу. Поэтому представляет интерес выяснить, какими должны быть на самом деле упомянутые законы Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п., если их обобщить на случай одновременного действия в системе разнородных термодинамических сил. Эту задачу целесообразно решать на основе энергодинамики как безгипотезной и беспостулативной термодинамической теории переноса и преобразования любых форм энергии [5].

2. Методологические особенности энергодинамики. Эта теория рассматривает наиболее общий случай пространственно неоднородных (внутренне неравновесных) систем, в которых протекает произвольное (хотя и конечное) число нестатических (в том числе релаксационных) процессов. Каждый из таких процессов независим, если вызывает специфические, феноменологически отличимые и несводимые к другим изменения их состояния. Подтвержденную многовековым опытом возможность выделять такие процессы с помощью всего арсенала экспериментальных средств можно принять за исходную аксиому, назвав ее «*принципом различимости процессов*». Эта аксиома позволяет доказать, что *число независимых параметров, определяющих состояние любой (равновесной или неравновесной) системы, равняется числу независимых процессов, протекающих в ней*. Последнее означает, что для любого независимого процесса может быть найдена единственная независимая координата состояния как параметр, изменение которого является необходимым и достаточным признаком его протекания. Число таких процессов и их координат Θ_i (т.е. число степеней свободы системы) конечно, что позволило применить термодинамический метод к континуальным средам, рассматривавшимся ранее как системы с бесконечным числом степеней свободы, а также к изолированным системам, процессы в которых протекают самопроизвольно.

По своим последствиям протекающие в неоднородных системах процессы можно разделить на две категории. Одна из них состоит в равномерном изменении во всех ее частях (областях) плотности $\rho_i = \partial\Theta_i/\partial V$ таких известных "термостатических" параметров Θ_i , как энтропия S , масса k -го вещества M_k , электрический заряд системы Θ_e , компоненты $P_\alpha =$

$M_{kV_{ka}}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) его импульса \mathbf{P} и т.п. Мы будем называть такие изменения состояния процессами «накопления». Их частным случаем являются внутренне равновесные (квазистатические) процессы, скорость которых настолько мала, что при изменении параметров Θ_i однородность системы не нарушается.

В пространственно неоднородных системах к ним добавляется специфический класс процессов «переноса», которые обусловлены перераспределением параметров Θ_i и их плотностей $\rho_i = \partial\Theta_i/\partial V$ между отдельными частями системы объемом V при неизменной величине самого параметра Θ_i в системе как целом. Таки процессы неравновесны, даже если протекают квазистатически. Чтобы найти координаты таких процессов, достаточно обратить внимание на положение радиус-вектора центра какой-либо экстенсивной величины Θ_i в её текущем \mathbf{r}_i и исходном (однородном) состоянии \mathbf{r}_{io} (с плотностью ρ_{io}), которое определяется известными выражениями:

$$\mathbf{r}_i = \Theta_i^{-1} \int \rho_i \mathbf{r} dV; \quad \mathbf{r}_{io} = \Theta_i^{-1} \int \rho_{io} \mathbf{r} dV \quad (2)$$

где $\rho_i = \rho_i(\mathbf{r}, t)$ – плотность величины Θ_i в точке поля \mathbf{r} в момент времени t .

Из (2) непосредственно следует, что удаление системы от однородного (внутренне равновесного) состояния сопровождается возникновением некоторого «момента распределения» \mathbf{Z}_i параметра Θ_i [5]:

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{io}), \quad (3)$$

что при $\mathbf{r}_{io} = \text{const}$ определяет \mathbf{r}_i как «вектор смещения» центра величины Θ_i от его равновесного положения, а момент \mathbf{Z}_i – как параметр пространственной неоднородности системы, характеризующий отклонение ее от внутренне равновесного состояния. Применительно к процессам поляризации и намагничивания системы единичного объёма такие параметры имеют смысл векторов электрической \mathbf{D} или магнитной \mathbf{B} индукции [5].

Изменение момента распределения \mathbf{Z}_i может быть выражено двумя слагаемыми, характеризующими две названные выше категории процессов:

$$d\mathbf{Z}_i = \mathbf{r}_i d\Theta_i + \Theta_i d\mathbf{r}_i. \quad (4)$$

Таким образом, энергодинамика дополняет классическую термодинамику рассмотрением нового класса независимых процессов, протекающих только в неоднородных системах. Это позволило представить полную энергию такой системы \mathcal{E} в функции всех независимых моментов распределения $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{Z}_i)$, записав ее полный дифференциал $d\mathcal{E} = \sum_i (\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{Z}_i) d\mathbf{Z}_i$ в виде тождества [1]:

$$d\mathcal{E} \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

введя новые параметры состояния

$$\Psi_i \equiv (\partial\mathcal{E}/\partial\Theta_i); \quad (6)$$

$$\mathbf{X}_i \equiv -(\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{Z}_i); \quad (7)$$

Члены первой суммы этого выражения находятся в условиях постоянства \mathbf{r}_i , т.е. в отсутствие процессов переноса. Такого рода изменения состояния напоминают равномерное выпадение осадков на неровную (в общем случае) поверхность. При этом производные $\Psi_i \equiv (\partial\mathcal{E}/\partial\Theta_i)$ приобретают смысл «обобщенных потенциалов» системы. Таковы среднemas-

совая абсолютная температура системы \bar{T} , среднее абсолютное давление \bar{p} , химический потенциал k -го вещества $\bar{\mu}_k$, электрический $\bar{\phi}$, гравитационный $\bar{\psi}_g$ и другие потенциалы системы в целом. В случае однородных систем эти параметры тождественны по смыслу их классическим аналогам [5].

Отсутствие равновесия в неоднородных системах приводит к самопроизвольному изменению некоторых из параметров Θ_i (в частности, объема V , масс k -х веществ M_k и энтропии S вследствие соответственно расширения в пустоту, химических превращений, трения и других необратимых изменений состояния). Поэтому члены первой суммы уже не описывают внешний теплообмен, объёмную деформацию, диффузию k -х веществ или работу ввода свободного заряда или массы, как это было в равновесных системах¹⁾.

Вторая сумма (5) характеризует работу, совершаемую пространственно неоднородной системой ($\mathbf{r}_i \neq 0$). Этой сумме легко придать вид, принятый в механике, если учесть, что перенос i -го энергоносителя Θ_i оставляет эту величину неизменной. Тогда

$$\mathbf{X}_i = -(\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{Z}_i) = \Theta_i^{-1} (\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{r}_i) = \mathbf{F}_i / \Theta_i, \quad (8)$$

где величины \mathbf{F}_i приобретают единую размерность (Н) и единый смысл силы, совершающей элементарную работу dW^e при перемещении $d\mathbf{r}_i$ объекта ее приложения Θ_i :

$$dW^e = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i = \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i. \quad (9)$$

Такая работа носит направленный (упорядоченный) характер и принадлежит к категории работ, называемых в термодинамике «техническими» или «полезными внешними». Однако поскольку в изолированных, биологических, астрофизических и т.п. системах эти понятия утрачивают смысл, такую работу мы назвали просто «упорядоченной». Процесс совершения упорядоченной работы отличается противоположным по знаку изменением плотности ρ_i в различных частях неоднородной системы (повышением ее в одних частях системы, и понижением – в других), что напоминает процесс перекачивания жидкости из одного сообщающегося сосуда в другой. Совершать такую работу могут только пространственно неоднородные системы. Это становится особенно очевидным при представлении энергии системы \mathcal{E} в виде суммы «парциальных» энергий \mathcal{E}_i всех ее i -х форм $\mathcal{E} = \sum_i \mathcal{E}_i(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$, когда сила \mathbf{F}_i предстает как взятый с обратным знаком градиент соответствующей формы энергии $\mathbf{F}_i = -(\partial \mathcal{E}_i / \partial \mathbf{r}_i)$.

Обе названные выше группы процессов могут быть вызваны как энергообменом с внешней средой, так и внутренними (в том числе релаксационными) процессами. Это делает тождество (5) применимым к любым системам – открытым и закрытым, однородным и гетерогенным, замкнутым и незамкнутым, изолированным и неизолированным, релаксирующим и развивающимся минуя равновесие. Равновесная термодинамика при таком подходе выглядит как частный случай энергодинамики, когда $\mathbf{X}_i = 0$ и тождество (5) переходит в обобщенное соотношение Гиббса:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dM_k, \quad (10)$$

где U , S , V – внутренняя энергия, энтропия и объем системы; T , p – абсолютные температура и давление; M_k – масса k -го компонента; μ_k – его химический потенциал.

¹⁾ Такова цена, которую приходится платить за предотвращение возникновения неравенств при рассмотрении необратимых процессов.

Отсутствие в этом выражении векторных величин \mathbf{F}_i и \mathbf{r}_i указывает на то, что равновесная термодинамика имеет дело с другой категорией работ $\sum_i \Psi_i d\Theta_i$, нежели классическая механика или электродинамика. Эта категория работ аналогична по структуре аналитического выражения и смыслу работе расширения pdV и состоит в равномерном вводе в систему k -х веществ M_k , заряда Θ_e , импульса хаотического движения (энтропии) S и т.п. Такие виды работ не изменяют положения \mathbf{r}_i центра масс экстенсивных параметров системы Θ_i и потому названа в энергодинамике *неупорядоченной* $W^{\text{н}}$. Эта работа не связана с преодолением каких-либо сил \mathbf{F}_i и потому служит количественной мерой процесса переноса, но не преобразования энергии. Именно по этой причине равновесная термодинамика при рассмотрении процессов преобразования энергии вынуждена была переходить к «расширенным» (неоднородным) системам, включающим окружающую среду, т.е. содержащим как источники, так и приемники тепла.

Введение в рассмотрение упорядоченной работы позволяет естественным образом распространить квазиротермодинамику Л. Онсагера на векторные процессы переноса тепла (энтропии), вещества, заряда, импульса и т.п. При этом потоки \mathbf{J}_i носителей соответствующих им форм энергии Θ_i предстают как обобщенные скорости процессов их переноса и определяются непосредственно как производные от параметров \mathbf{Z}_i по времени, поскольку Θ_i остаются в этом процессе неизменными:

$$\mathbf{J}_i \equiv d\mathbf{Z}_i/dt = \Theta_i d\mathbf{r}_i/dt = \Theta_i \mathbf{v}_i, \quad (11)$$

где $\mathbf{v}_i = d\mathbf{r}_i/dt$ – скорость перемещения центра величины Θ_i .

С введением понятия скорости процесса переноса \mathbf{v}_i основное тождество энергодинамики приобретает вид:

$$d\mathcal{E}/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i, \quad (12)$$

где $\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i = N_i$ – мощность (производительность) i -го процесса, Вт.

3. Нахождение общего вида уравнений переноса. Предположим, что предварительное экспериментальное изучение какой-либо системы обнаружило протекание в ней n процессов релаксации ($i = 1, 2, \dots, n$). Тогда в соответствии с тождеством (5) общее число переменных, характеризующих состояние системы и ее энергию $\mathcal{E} = \sum_i \mathcal{E}_i(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$, равно $2n$. Допустим, что из них число процессов накопления равно n_i ($i = 1, 2, \dots, n_i$), а число процессов переноса – n_j ($j = 1, 2, \dots, n_j$). Тогда общее число переменных, входящих в энергодинамическое тождество (5), равно $2(n_i + n_j)$. Поскольку независимыми из них являются только $n_i + n_j$ переменных, для такой системы должно существовать n_i уравнений связи между переменными Ψ_i и Θ_i общего вида

$$\Psi_i = \Psi_i(\Theta_i, \mathbf{r}_j), \quad (13)$$

и n_j уравнений связи между переменными \mathbf{F}_i и \mathbf{Z}_i вида

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i(\Theta_i, \mathbf{r}_j). \quad (14)$$

Примером соотношений (13) являются законы Клапейрона–Менделеева и Ван–дер–Ваальса для газов, а соотношений (14) – закон Гука для упругих тел, закон Кюри–Вейса для диэлектриков и т.д. Располагая уравнениями состояния (13) и (14), представим векторы смещения \mathbf{r}_j в функции n_i координат Θ_i и n_j движущих сил \mathbf{F}_j :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(\Theta_i, \mathbf{F}_j) \quad (i = 1, 2, \dots, n_i; j = 1, 2, \dots, n_j). \quad (15)$$

Беря полную производную по времени от обеих частей этого выражения и учитывая, что в стационарных процессах (где $\Psi_i, \mathbf{F}_j = \text{const}$) эти производные относятся лишь к величине \mathbf{r}_i , имеем:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i(\Theta_i, \mathbf{F}_j) \quad (i = 1, 2, \dots, n_i; j = 1, 2, \dots, n_j). \quad (16)$$

Соответственно для модуля J_i потока \mathbf{J}_i можем написать:

$$J_i = J_i(\Theta_i, F_j). \quad (17)$$

Это соотношение отражает общий вид законов переноса, вытекающий из уравнений состояния рассматриваемой системы. Конкретный вид этих уравнений устанавливается опытным путем. Однако сам факт существования уравнений, выражающих потоки J_i в функции параметров состояния неравновесной системы, является достаточным основанием, чтобы отнести эти потоки к функциям состояния таких систем¹⁾. Функциональная связь (21) позволяет перейти к скалярному потоку J_i , записав его полный дифференциал в виде:

$$dJ_i = \sum_i (\partial J_i / \partial \Theta_i) d\Theta_i + \sum_j (\partial J_i / \partial F_j) dF_j. \quad (j \neq i). \quad (18)$$

Теперь, чтобы найти потоки смещения, необходимо проинтегрировать это выражение от состояния равновесия (где все $J_i = 0$) до текущего состояния:

$$J_i = \sum_i \int (\partial J_i / \partial \Theta_i) d\Theta_i + \sum_j \int (\partial J_i / \partial F_j) dF_j. \quad (19)$$

Заметим, что в случае так называемых «сред с памятью» (вязкоупругих, вязкопластичных материалов, гистерезисных явлений и т.п.) состояние равновесия с $J_i = 0$ достигается уже при некотором (так называемом «пороговом») значении силы F_{j0} , отличном от нуля. Поэтому интегрирование по F_j будем начинать именно от этого значения F_{j0} . Учитывая, что значение любого параметра не зависит от пути интегрирования, будем для удобства интегрировать (19) сначала по Θ_i при $F_j - F_{j0} = 0$, а затем по F_j при $\Theta_i = \text{const}$. Поскольку в состоянии равновесия ($F_j - F_{j0} = 0$) никакие изменения координат Θ_i не могут вызвать поток J_i , интеграл от первой суммы в этом выражении не дает никакого вклада в поток J_i . Что же касается членов второй суммы, то их можно представить в более компактном виде, введя обозначение

$$L_{ij} \equiv (\partial J_i / \partial F_j) \quad (j \neq i). \quad (20)$$

Тогда выражение (19) примет вид:

$$J_i = \sum_i \int L_{ij} dF_j. \quad (21)$$

Рассмотрим наиболее общий случай, когда феноменологические коэффициенты $L_{ij} = L_{ij}(\Theta_j, F_j)$, т.е. явным образом зависят от сил F_j и термостатических переменных Θ_j , и зависимость J_i от F_j нелинейна. Тогда эту зависимость можно представить в псевдолинейной («линеаризованной» форме), вынося за знак интеграла некоторые усредненные в диапазоне от F_{j0} до F_j значения коэффициентов $\bar{L}_{ij} = \bar{L}_{ij}(\Theta_j, F_j)$:

¹⁾ Заметим, что это обстоятельство никоим образом не следовало из существующей теории необратимых процессов, поскольку последняя в соответствии с гипотезой локального равновесия не включала термодинамические силы в число переменных внутреннего состояния системы.

$$J_i = \sum_j \bar{L}_{ij} (F_j - F_{j0}), \quad (i, j = 1, 2, \dots, n_j), \quad (22)$$

или в векторной форме

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \bar{L}_{ij} (\mathbf{F}_j - \mathbf{F}_{j0}) \quad \text{или} \quad \mathbf{J}_i = \sum_j \bar{L}_{ij} (\mathbf{X}_j - \mathbf{X}_{j0}), \quad (23)$$

где $\mathbf{X}_j = \mathbf{F}_j / \Theta_j$; $\mathbf{X}_{j0} = \mathbf{F}_{j0} / \Theta_j$.

Во многих явлениях пороговым значением \mathbf{F}_{j0} силы \mathbf{F}_j можно пренебречь, и записать законы переноса (23) в более простой форме:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \bar{L}_{ij} \mathbf{F}_j \quad \text{или} \quad \mathbf{F}_j = \sum_i \bar{R}_{ij} \mathbf{J}_i \quad (24)$$

где \bar{R}_{ij} – коэффициент, обратный \bar{L}_{ij}

Таким образом, энергодинамика исключает необходимость постулировать феноменологические законы в их линейной форме, пренебрегая при этом зависимостью коэффициентов пропорциональности \bar{L}_{ij} или \bar{R}_{ij} от параметров состояния системы.

3. Феноменологические законы независимых процессов. Представим законы (22) в виде:

$$J_i = \sum_j \bar{L}_{ij} F_j = \sum_j J_{ij}, \quad (25)$$

где $J_{ij} = \bar{L}_{ij} F_j$ – составляющие потока J_i . Эти составляющие представляют обобщенную скорость какого-либо i -го процесса как результат «наложения» нескольких потоков J_{ij} , что соответствует представлениям теории необратимых процессов [2]. Поскольку в соответствии с законами (1) в линейных системах $L_{ij} = (\partial J_i / \partial X_j)$, а $X_j = (J_j / L_{jj})$, то при их совместном рассмотрении легко установить, что между «диагональными» L_{jj} и «перекрестными» L_{ij} коэффициентами матрицы L_{ij} существует определенная связь:

$$L_{ij} = L_{jj} (\partial J_i / \partial J_j). \quad (26)$$

Отсюда следует, что если потоки J_i и J_j не взаимосвязаны, т.е. их вариации независимы, то при $X_i = 0$ коэффициенты L_{ij} обращаются в нуль вместе с производной $(\partial J_i / \partial J_j)$. Это означает, что для независимых потоков соотношения взаимности удовлетворяются тривиально $L_{ij} = L_{ji} = 0$, как того и следовало ожидать. Иными словами, в отсутствие одноименной потоку J_i движущей силы X_i никакая другая сила не может вызвать этот поток, если последний действительно независим [6]. Это следует и непосредственно из тождества (5), поскольку при $\mathbf{X}_i = 0$ никакие изменения потока \mathbf{J}_i уже не могут изменить энергии системы \mathcal{E} . Таким образом, взаимосвязь потоков J_i и J_j никоим образом не следует «априори»: она должна быть задана дополнительными к (5) уравнениями связи, привлекаемыми теорией извне в качестве условий однозначности.

Одним из таких условий является протекание в изолированных системах ($d\mathcal{E} = 0$) чисто диссипативных процессов в условиях, когда объем системы V , ее состав и масса M , заряд Θ_e и т.п. остаются неизменными. В таком случае тождество (5) принимает вид диссипативной функции ТНП [2]:

$$N^\rho = TdS/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i, \quad (27)$$

все члены правой части которой положительны. Это соответствует феноменологическим законам Онсагера (1). Иное дело, если мы имеем дело с процессами полезного преобразования энергии из некоторой i -й формы в j -ю в той же изолированной системе. В таком случае $N^0 = TdS/dt = 0$, и из (27) следует противоположность знаков $N_i = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ и $N_j = \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j$. Это соответствует антисимметричным соотношениям взаимности $L_{ij} = -L_{ji}$ и феноменологическим законам вида:

$$J_i = L_{ii} X_i - L_{ij} X_j, \quad (28)$$

$$J_j = L_{ji} X_i - L_{jj} X_j. \quad (29)$$

Такая форма феноменологических законов (с разным знаком его членов) характерна, например, для системы типа сварочного трансформатора, у которого в режиме «короткого замыкания» ($X_j = 0$) токи J_i и J_j в первичной и вторичной обмотках максимальны.

Если же какие-либо наложенные связи отсутствуют, т.е. потоки J_i и J_j независимы, коэффициенты $L_{ij} = L_{ji}$ или $L_{ij} = -L_{ji}$ в соответствии с (30) равны нулю, и феноменологические законы (2) или (28, 29) приобретают так называемую диагональную форму (с единственной движущей силой X_i или X_j). Последнее означает, что в отсутствие дополнительных наложенных связей постулат Онсагера следует заменить положением, согласно которому *обобщенная скорость какого-либо необратимого процесса (поток \mathbf{J}_i) зависит лишь от единственной (результатирующей) движущей силы \mathbf{F}_j* [6]. Действительно, при $\mathbf{J}_j = \mathbf{J}_j(\Theta_i, \mathbf{F}_j)$ полный дифференциал модуля J_j потока \mathbf{J}_j имеет вид:

$$dJ_j = \sum_i (\partial J_j / \partial \Theta_i) d\Theta_i + (\partial J_j / \partial X_j) dF_j. \quad (30)$$

Интегрируя это выражение, как и прежде, от состояния равновесия (с $F_j = 0$) до текущего состояния, и повторяя те же рассуждения, что и в (19...23), найдем:

$$\mathbf{J}_j = \bar{K}_j \mathbf{F}_j = \bar{K}_j \sum_i \mathbf{F}_{ji}, \quad (j = 1, 2, \dots, n_j) \quad (31)$$

где \bar{K}_j – усредненные в диапазоне от F_{j0} до F_j значение коэффициента $\bar{K}_j \equiv (\partial J_j / \partial F_j)$; \mathbf{F}_{ji} – компоненты результирующей силы $\mathbf{F}_j = \sum_i \mathbf{F}_{ji}$.

Таким образом, общий вид кинетических уравнений независимых процессов переноса соответствует эмпирическим законам Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.д., в которых движущая сила \mathbf{F}_{ji} заменена более общей результирующей силой \mathbf{F}_j . Эти уравнения, строго говоря, нелинейны, поскольку коэффициенты \bar{K}_{ji} в них могут являться произвольными функциями термостатических параметров Ψ_j (температуры, давления, концентраций k -х веществ и т.д.), а также любых сил \mathbf{F}_{ij} .

В качестве примера можно привести уравнение диффузии k -го вещества под действием градиента его химического потенциала $\mathbf{F}_k = -\text{grad} \mu_k$

$$\mathbf{J}_k = -D_k \nabla \mu_k, \quad (32)$$

где D_k – коэффициент диффузии k -го вещества как функция давления p , температуры T и концентраций всех независимых компонентов c_ℓ ; а $\nabla \mu_k$ находится на основе выражения полного дифференциала химического потенциала k -го вещества $\mu_k = \mu_k(c_\ell, T, p)$ [2]:

$$d\mu_k = \sum_\ell (\partial \mu_k / \partial c_\ell) dc_\ell - s_k dT + v_k dp. \quad (33)$$

В таком случае

$$\mathbf{J}_k = -D_k [\Sigma_k(\partial\mu_k/\partial c_\ell)\nabla c_\ell - s_k\nabla T + v_k\nabla p]. \quad (34)$$

Здесь $\Sigma_k(\partial\mu_k/\partial c_\ell) = \mathbf{F}_{k\ell} = -$ составляющая результирующей силы \mathbf{F}_k , ответственная за обычную (концентрационную) диффузию; $s_k\nabla T = \mathbf{F}_{kT} = -$ составляющая, ответственная за термодиффузию (перенос вещества за счет градиента температуры); $v_k\nabla p = \mathbf{F}_{kp} = -$ составляющая, ответственная за бародиффузию (перенос вещества за счет градиента давлений).

Следует заметить, что возможность приведения феноменологических законов (1) к диагональной форме (34) не противоречит ТНП, согласно которой для этого необходимо и достаточно линейности этих законов и симметрии матрицы феноменологических коэффициентов в них [2]. Однако эта процедура, осуществляемая в ТНП путем линейного преобразования потоков и сил, не дает никаких преимуществ, поскольку не уменьшает числа независимых феноменологических коэффициентов в исходных уравнениях (1) и не снимает ограничений, свойственных линейной теории. Иное дело, когда найдена возможность непосредственного нахождения альтернативной формы уравнений переноса энтропии, вещества, зала и импульса, которая содержит единственную движущую силу \mathbf{F}_j и тем не менее позволяет описать те же эффекты наложением меньшим числом кинетических коэффициентов L_{ij} и без допущения об их постоянстве [7]. В квазитермодинамике Онзагера и в существующей ТНП нахождение такой силы \mathbf{F}_j исключено самим формализмом этих теорий, поскольку любые силы, ответственные за совершение полезной работы, на энтропию не влияют. Напротив, в энергодинамике эти силы чаще всего не требуются и не находят, поскольку они давно известны из механики, гидродинамики или электродинамики. Таким путем удастся не только уменьшить число подлежащих экспериментально определению коэффициентов L_{ij} или R_{ij} $n(n+1)/2$ в ТНП до n [8], но и распространить термодинамическую теорию явлений переноса на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия [9].

Литература

1. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes. // *Phys. Rev.*, 1931.- **237**(14).-P.405-426; **238**(12).- P.2265-2279.
2. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.- 544с.
3. *Кюри П.* // *Тр. инст. ист. естествозн. и техн.* М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т.19. С. 90–118.
4. *Булатов Н.К., Лундин А.Б.* Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984.-336 с.
5. *Эткин В. А.* Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии) – СПб, Наука, 2008. 409 с.
6. *Эткин В. А.* О единственности движущих сил необратимых процессов. // *Журн. физ. хим.*, 1989. - Т. 63.- № 6.- С. 1660-1662.
7. *Эткин В. А.* Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. // *Журн. физ. хим.*, 1992.-Т.65.-№3.-С.642-651.
8. *Эткин В. А.* О форме законов многокомпонентной диффузии // *Журн. физ. хим.*-1994.- Т.68.-№.12.-С.2117-2121.
9. *Эткин В. А.* К термодинамической теории нелинейных необратимых процессов // *Журн. физ. химии.* 1985. Т.59, №3. С. 560.